

3.

Patent Document 3
Cited is Specification

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2636509号

(45) 発行日 平成9年(1997)7月30日

(24) 登録日 平成9年(1997)4月25日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 1 F 9/22
9/32D 0 1 F 9/22
9/32

請求項の数3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平2-406076

(22) 出願日 平成2年(1990)12月25日

(65) 公開番号 特開平4-333620

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

前置審査

(73) 特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 木林 真

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ
株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 高田 則明

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ
株式会社愛媛工場内

審査官 洵野 留香

(56) 参考文献 特開 平2-289121 (J P, A)

特開 昭63-211326 (J P, A)

特開 平2-259119 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 炭素繊維およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂含浸ストランド強度が 620kgf/mm^2 以上であって、結晶サイズ L_c (オングストローム) が 30 以下であり、かつ、 L_c と窒素含有量 N (%) が、 $N \geq 0.04 (L_c - 30)^2 + 0.5$ の関係を満足し、小角散乱強度が 880cps 以下であることを特徴とする炭素繊維。

【請求項2】樹脂含浸ストランド強度が 490kgf/mm^2 以上であって、結晶サイズ L_c (オングストローム) が 30 を越え、かつ、窒素含有量 N (%) が 0.5 以上であり、小角散乱強度が 1550cps 以下であることを特徴とする炭素繊維。

【請求項3】炭素繊維用プリカーサーを酸化性雰囲気中で耐炭化または不融化した後、不活性雰囲気中で焼成して請求項1または請求項2記載の炭素繊維を得る方法において、該焼成工程が、室温での初圧を $400\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$

2

以上とし、かつ熱処理中の最高圧力を $1000\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上とする熱間等方圧加圧下で焼成する工程を含むことを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素繊維およびその製造方法に関するものである。さらに詳細には、特に高緻密性で、強度、弾性率に優れた炭素繊維およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維はその優れた機械的特性、特に比強度、比弾性率が高いことから、航空宇宙用途、レジャー用途、一般産業用途などに広く用いられている。しかしその性能は、用途によっては充分でなく、さらに強度、弾性率の高い高性能な炭素繊維開発への要望が日毎

に高まっている。

【0003】このような高性能炭素繊維を製造するためには、特に、破断の開始点となりうる炭素繊維中のボイド量を少なくすること、すなわち緻密性を上げることが重要である。そのための技術として、たとえば、アクリル系重合体の紡糸方法を特定化することによりプリカーサーの緻密性を向上させる技術、あるいは、炭素繊維に気相処理、液相処理、電解処理など種々の後処理を施すことにより繊維表層部のボイドを除去して緻密性を向上させる技術などが提案された（たとえば、特開昭58-214527号公報、特開昭61-225330号公報）。しかし、炭素繊維の緻密性を低下させるボイドは、主に炭化過程で形成されるものであって、プリカーサーの製造方法を特定化するだけでは限界があり、また、炭素化処理に続く後処理による緻密性向上技術では繊維表層部のボイドしか除去できず、内部のボイドが残ってしまい緻密化が不充分であるという問題があったため、さらに、加圧下で炭化してボイド生成を抑制する技術が提案されている（特開平2-289121号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる技術は加圧下で炭化するとはいうものの、実質的には500kgf/cm²・G以下という比較的低い加圧条件での炭化に関するものであり、緻密化という観点から見たとき不充分であって、強度、弾性率等の炭素繊維の物性向上幅は小さかった。

【0005】また、高弾性率炭素繊維を得るためには、1500℃を越える高温で焼成、すなわち黒鉛化処理する必要があり、かかる高い温度領域においては、窒素が脱離して多量のマイクロボイドを形成してしまうが、マイクロボイドを形成する窒素の脱離を抑制しようすると低温で処理せざるを得ず、その場合には高弾性率糸が得られないという矛盾をはらんでいた。つまり、従来技術によると一般的に熱処理温度が高くなると窒素含有量が減少し、約2000℃の処理において痕跡程度の窒素を残すのみとなる。この温度は処理時間にも依存し、長時間処理においてはより低温で窒素が脱離する。また、それと同時にマイクロボイドが生成して緻密性は低下し、得られる黒鉛化炭素繊維の強度は低下するという問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の炭素繊維は次の構成を有する。すなわち、樹脂含浸ストランド強度が620kgf/mm²以上であって、結晶サイズLc（オングストローム）が30以下であり、かつ、Lcと窒素含有量N（%）が、 $N \geq 0.04 (Lc - 30)^2 + 0.5$ の関係を満足し、小角散乱強度が880cps以下であることを特徴とする炭素繊維、または、樹脂含浸ストランド強度が490kgf/mm²以上であって、結晶サイズLc（オングストローム）が30を越え、かつ、

窒素含有量N（%）が0.5以上であり、小角散乱強度が1550cps以下であることを特徴とする炭素繊維である。

【0007】また、上記課題を解決するために本発明の炭素繊維の製造方法は次の構成を有する。すなわち、炭素繊維用プリカーサーを酸化性雰囲気中で耐炎化または不融化した後、不活性雰囲気中で焼成して上記炭素繊維を得る方法において、該焼成工程が、室温での初圧を400kgf/cm²・G以上とし、かつ熱処理中の最高圧力を1000kgf/cm²・G以上とする熱間等方圧加圧下で焼成する工程を含むことを特徴とする炭素繊維の製造方法である。

【0008】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0009】本発明の炭素繊維は、結晶サイズLc（オングストローム）が30以下の場合には、Lcと窒素含有量N（%）が、 $N \geq 0.04 (Lc - 30)^2 + 0.5$ の関係を満足し、かつ、小角散乱強度が880cps以下であることを特徴とし、結晶サイズLc（オングストローム）が30を越える場合には、窒素含有量N（%）が0.5以上であり、小角散乱強度が1550cps以下であることを特徴とするものである。

【0010】ここで、結晶サイズLcとは、X線回折により次のとおり求められる結晶サイズ（オングストローム）をいう。すなわち、X線源として、Niフィルターで単色化されたCuのK α 線を用い、 $2\theta = 26.0^\circ$ 付近に観察される面指数（002）のピークを赤道方向にスキャンして得られたピークからその半価幅を求め、次の式により算出した値を結晶サイズLcとする。

【0011】 $Lc = \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$

ここで、 λ ：X線の波長（この場合1.5418オングストローム）、 θ ：回折角、 β ：真の半価幅をいう。なお、 β は次の式により算出される値を用いる。

【0012】 $\beta = (\beta_1^2 - \beta_2^2)^{1/2}$

ここで、 β_1 ：見かけの半価幅、 β_2 ：装置定数（理学電機社製4036A2型X線発生装置を出力35kV、15mAで使用した場合、 1.05×10^{-2} rad）をいう。

【0013】また、窒素含有量Nは、柳本製作所製CHNコーダーMT-3型を使用して元素分析によって求めた値をいう。

【0014】試料分解炉温度：950℃

酸化炉温度：850℃

還元炉温度：550℃

ヘリウム流量：180ml/min.

酸素流量：25ml/min.

なお、元素分析の測定条件は上記のとおりである。

【0015】かかる結晶サイズLcと窒素含有量Nの関係をグラフに表わすと図1のようになる。グラフ中の曲線より上の領域が本発明の炭素繊維である。

【0016】従来の高弾性炭素繊維、換言すれば結晶サイズLcが30を越えるいわゆる黒鉛化炭素繊維は、痕跡程度の窒素含有量しか有しなかったのに対して、本発明

の炭素繊維のうち、結晶サイズ L_c が30を越えるものは0.5%以上の窒素含有量を有するものである。結晶サイズ L_c が30を越える領域において、窒素含有量が0.5未満では窒素の脱離に伴うマイクロボイドの生成を抑制することができず、具体的には、小角散乱強度を1550cps以下とすることができず、強度、弾性率等の高い炭素繊維を得ることはできない。

【0017】また、結晶サイズ L_c が30以下の領域においては、従来の炭素繊維は高々 $\{0.04(L_c-30)^2+0.5\}$ (%)を越えない窒素含有量しか有しなかったのに、本発明の炭素繊維では、 $\{0.04(L_c-30)^2+0.5\}$ (%)以上の窒素含有量を有するものである。結晶サイズ L_c が30以下の領域において窒素含有量が $\{0.04(L_c-30)^2+0.5\}$ (%)を越えない場合には、上記同様に窒素の脱離に伴って生成されるマイクロボイドを減少させることができず、具体的には、小角散乱強度を880cps以下とすることができず、強度、弾性率等の高い炭素繊維を得ることはできない。

【0018】換言すれば、結晶サイズを一定にして比較した場合、従来の炭素繊維に比べて格段に高い窒素含有量を有するため、窒素の脱離に伴って生成されるマイクロボイドが非常に少なくなり、その結果、破断の開始点が少なくなって非常に強度、弾性率等の高い炭素繊維が得られるのである。具体的には、樹脂含浸ストランド強度を、結晶サイズ L_c が30以下の炭素繊維においては、 620kgf/mm^2 以上とすることができ、結晶サイズ L_c が30を越える炭素繊維においては、 490kgf/mm^2 以上とすることができる。

【0019】本発明の炭素繊維は、次のようにして製造される。本発明における炭素繊維用プリカーサーには、アクリル系繊維、ピッチ系繊維、レーヨン系繊維などを適用することができる。

【0020】アクリル系重合体としては、アクリロニトリル85%以上、アクリロニトリルと共重合可能な重合性不飽和単量体15%以下からなる共重合体を挙げることができる。アクリロニトリルと共重合可能な重合性不飽和単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など不飽和カルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルキルエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびそれらの誘導体、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸およびそれらの塩類またはアルキルエステル類、フッ素含有不飽和単量体、ケイ素含有不飽和単量体、ホウ素含有不飽和単量体などを挙げることができる。

【0021】また、そのなかでも、不飽和カルボン酸など、耐炭化反応を促進する重合性不飽和単量体を共重合することが好ましい。不飽和カルボン酸の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、エタクリル酸、マレイン酸、メサコン酸などを挙げることができる。

【0022】アクリル系重合体の重合方法は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など、公知の方法いずれによってもよい。アクリル系重合体の重合度については、重合度を表わす指標として極限粘度 $[\eta]$ で表現するならば、好ましくは $[\eta]$ 1.2以上、より好ましくは1.5以上、さらに好ましくは1.7以上である。ここで、極限粘度 $[\eta]$ は次のとおり測定した値をいう。

【0023】アクリル系重合体の乾燥試料75mgを25mlのメスフラスコに入れ、0.1Nチオシアン酸ソーダ—ジメチルホルムアミド溶液25mlを加えて完全に溶解した後、オストワルド粘度計を用いて25℃で比粘度 η_{sp} を測定する。

$[\eta] = \{ (1 + 1.327 \eta_{sp})^{1/2} - 1 \} / 0.198$
比粘度 η_{sp} から、上式により算出した値を極限粘度 $[\eta]$ とする。

【0024】また、得られた共重合体は公知の方法によってプリカーサーとすることができる。その際、紡糸に用いる溶媒は、有機、無機の公知の溶媒を使用することができる。紡糸は、直接凝固浴中へ紡出する湿式紡糸法や、一旦空気中へ紡出した後に浴中凝固させる乾湿式紡糸法によってもよい。延伸に関し、紡出糸を直接浴中延伸してもよいし、また、水洗して溶媒を除去した後に浴中延伸してもよい。浴中延伸の条件は、通常、50～98℃の延伸浴中で約2～6倍に延伸される。浴中延伸後の糸条はホットドラムなどで乾燥することによって乾燥緻密化が達成される。乾燥温度、時間などは適宜選択することができる。また、必要に応じて乾燥緻密化後の糸条を加圧スチーム延伸することもおこなわれ、これらによって、所定のデニール、配向度を有するプリカーサーとすることができる。

【0025】炭素繊維の緻密性を向上させるために、プリカーサーの緻密性を向上させることは有効な手段である。プリカーサーの緻密性の尺度としては、ヨウ素吸着法による ΔL の値が用いられ、 ΔL が好ましくは45以下、より好ましくは30以下、さらに好ましくは10以下がよい。なお、 ΔL を5以下とするのは一般に困難である。ここでヨウ素吸着法による ΔL とは、次のとおり求められる値をいう。繊維長5～7cmの乾燥試料を約0.5g精秤し、200mlの共栓付三角フラスコに採り、これにヨウ素溶液(I_2 :51g、2,4-ジクロロフェノール:10g、酢酸:90gおよびヨウ化カリウム:100gを精秤し、1リットルのメスフラスコに移して水で溶かして定容とする)100mlを加えて、60℃で50分間振盪しながら吸着処理をおこなう。ヨウ素を吸着した試料を流水中で30分間水洗した後、遠心脱水(2000rpm, 1分)してすばやく風乾する。

【0026】この試料を開織した後、ハンター型色差計CM-25型(カラーマシン(株)製)で明度(L値)を測定する(L₁)。一方、ヨウ素の吸着処理をおこなわない対応する試料を開織し、同様に前記ハンター型色

差計で、明度(L。)を測定し、明度差 $L_1 - L_2$ をヨウ素吸着法による ΔL とする。

【0027】ヨウ素吸着法による ΔL の値が45以下の緻密なプリカーサーを得るためには、紡糸原液、凝固浴液の低温化および凝固時の低張力化、延伸倍率および延伸温度の適正化などが有効な手段である。

【0028】かかるプリカーサーの耐炭化の条件としては、200~300℃の酸化性雰囲気中、緊張あるいは延伸条件下が好ましく採用される。この耐炭化工程で得られる耐炭化糸の密度は、好ましくは 1.30 g/cm^3 以上、より好ましくは 1.35 g/cm^3 以上になるようにするのがよい。すなわち、耐炭化が不十分で耐炭化糸密度が 1.30 g/cm^3 に満たない場合には、炭化する際に単糸間接着を発生しやすくなり、また、分解ガスの発生量が多くなり緻密性が低下しやすくなるため、高強度の炭素繊維が得にくくなる。一方、過度に耐炭化を進めるとポリマー主鎖の切断が起こり、最終的に得られる炭素繊維の強度が低下する問題があるため、耐炭化糸密度は 1.45 g/cm^3 を越えないことが好ましい。

【0029】本発明の炭素繊維の製造方法においては、前記のように耐炭化をおこなった後、不活性雰囲気中で焼成する際、熱間等方圧加圧下で焼成する工程を含むことを特徴とするものであり、具体的には、炭化工程の一部が熱間等方圧加圧下で焼成する工程である態様、炭化工程のすべてが熱間等方圧加圧下で焼成する工程である態様、黒鉛化工程の一部が熱間等方圧加圧下で焼成する工程である態様、黒鉛化工程のすべてが熱間等方圧加圧下で焼成する工程である態様などがあげられる。なお、炭化工程の一部が熱間等方圧加圧下で焼成する工程である第一の態様の場合には、後述する理由から炭化工程の最後の工程を熱間等方圧加圧下で行なうのが好ましい。

【0030】ここで、便宜上、不活性気体中での焼成工程をその温度領域で炭化、黒鉛化に分けた。炭化とは1500℃以下の焼成工程をいい、黒鉛化とは1500℃を越える焼成工程をいう。

【0031】すなわち、焼成の際にマイクロボイドの生成を抑制し、さらに生成したマイクロボイドを消滅させるには、焼成する際に熱間等方圧加圧下で焼成する工程をいずれかの段階で含むものである。マイクロボイド生成の抑制、さらにマイクロボイドの消滅に対しては熱間等方圧処理時の圧力は高くすべきであり、 $1000\text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上、好ましくは $2000\text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上とする。なお、圧力を $10000\text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上とするのは装置の制約上、現状では一般に困難である。なお、熱間等方圧処理に際しては、室温での初圧を $400\text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以上とすることが必要である。

【0032】耐炭化糸から、水、メタン、アンモニア、二酸化炭素、シアン化水素および窒素などのガスが発生するのは200~2000℃の範囲であり、特に300~1000℃の範囲において水、メタン、アンモニア、

二酸化炭素、シアン化水素といった低沸点成分が最も多く発生するので、この温度領域において焼成する際の圧を加圧にする工程を含ませることはマイクロボイドの生成抑制に有効である。

【0033】炭化工程のすべての温度領域において熱間等方圧加圧条件で行なってもよいが、装置を保護し、自己汚染を防止する観点からは一部の温度領域のみを熱間等方圧加圧にすることも好ましく行なわれる。炭化工程において発生するガスをできるだけ少なくして炭素繊維の緻密性を上げる観点からは、熱間等方圧加圧下で炭化工程を完了させることが好ましい。

【0034】通常、アクリル系炭素繊維の場合、処理温度が1500℃を超えると、窒素原子の消失に伴ない発生するマイクロボイド量が増加し、これにともなって強度が低下する傾向がある。一方、炭素は、1500℃を超えて高温になるほど可塑化するので、この温度範囲を加圧下に行なうことは黒鉛化工程においてマイクロボイドの消滅に有効である。したがって、黒鉛化工程において熱間等方圧加圧条件とすることも好ましく行なわれる。黒鉛化工程に供する炭化繊維は、従来の常圧ないしは $500\text{ kgf/cm}^2 \cdot \text{G}$ 未満の加圧条件下での炭化工程によるものでも、上記した熱間等方圧加圧における炭化工程によるものでも良いが、マイクロボイドがより少なく、高性能な黒鉛化炭素繊維を得る観点からは後者の方がより好ましい。

【0035】熱間等方圧加圧下で黒鉛化する場合の最高温度は得ようとする炭素繊維の緻密性を向上させる観点から、好ましくは1500℃以上、より好ましくは2000℃以上、さらに好ましくは2500℃以上である。

【0036】高弾性率炭素繊維を得るためには1500℃を越える高温で焼成、すなわち黒鉛化処理する必要があり、かかる温度領域において、窒素が脱離して多量のマイクロボイドが形成されるのを抑制するのに熱間等方圧加圧処理が有効であることは、本発明の炭素繊維についてすでに説明したとおりである。

【0037】本発明の製造方法において、焼成時に高い加圧状態を達成するための圧力媒体としては、窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスを用いるのが好ましい。

【0038】熱間等方圧加圧下における炭化または黒鉛化の処理方法としては、バッチ処理などを挙げることができる。たとえば、耐炭化糸または炭化繊維を黒鉛ボビンまたは黒鉛板などの高温高压に耐えうる筒状物あるいは板状物に巻きつけ、処理すべき繊維の両端は固定して緊張状態とすることが望ましい。この際、耐炭化糸または炭化繊維の長さは3mm以上が好ましく、緊張処理ができる連続長繊維束がより好ましい。

【0039】本発明の製造方法において、高温高压を同時に達成するために、熱間等方圧加圧という手段を採用するものである。かかる熱間等方圧加圧状態を達成するための装置としては、セラミックス、グラッシーカーボ

ンなどの緻密化に用いられている公知の熱間等方圧加圧装置を使用することができる。

【0040】この場合、耐炭化糸または炭化繊維をプリフォームなどとして成型し、熱間等方圧加圧下で炭化、または熱処理した後、炭素繊維強化複合材料として供するため、マトリックス前駆体などを含浸することもできる。

【0041】本発明の製造方法において、加熱する際の昇温速度は、特に300～500℃および1000～1200℃の温度範囲における昇温速度を、それぞれ好ましくは300℃/分以下、より好ましくは100℃/分以下、さらに好ましくは50℃/分以下にすることが、得られる炭素繊維の緻密性を向上させる上で有効である。

【0042】本発明の製造方法により得られた炭素繊維は、必要に応じて、さらに従来公知の技術により表面処理、サイジング剤付与などをおこなうことができる。

【0043】以上、アクリル系炭素繊維の例をあげて説明したが、ピッチ系およびレーヨン系炭素繊維などについても、アクリル系炭素繊維の場合に準じて、炭素繊維用プリカーサーを酸性性雰囲気中で不融化または耐炭化した後、不活性雰囲気中で焼成する工程の一部または全部を熱間等方圧加圧下で焼成する工程とすることで同様の効果を達成することができる。

【0044】なお、後述の実施例における小角散乱強度、樹脂含浸ストランド特性は、それぞれ以下の方法により求めた値を用いる。

【0045】（小角散乱強度）炭素繊維軸と垂直方向の散乱が計測されるよう、試料を平行に引きそろえ、コロジオン溶液で固め、繊維軸がX線スリットの長手方向と平行になるようセットする。

【0046】装置には理学電機社製RU-200B型X線発生装置を用いた小角散乱測定装置を、X線源にはCuのK α 線を使用した。測定は出力40kV、200mAで、赤道方向に1°の位置における散乱強度をシンチレーションカウンターで測定し、同様にして空気散乱を測定して、試料の散乱強度から差し引いて試料の散乱強度とした。

*

表 1

炭素繊維	初圧 (kgf/cm ² ・G)	終圧 (kgf/cm ² ・G)
A ₁	400	1000
A ₂	600	1500
A ₃	800	2000

*【0047】この小角散乱強度は炭素繊維中のマイクロボイド量を表わす指標であり、小角散乱強度が小さいほどマイクロボイド量が少なく緻密な炭素繊維であるといえる。

【0048】（樹脂含浸ストランド特性）炭素繊維束に“ベークライト”ERL-4221（登録商標、ユニオン・カーバイド（株）製）/三フッ化ホウ素モノエチルアミン（BF₃・MEA）/アセトン=100/3/4部を含浸し、得られた樹脂含浸ストランドを130℃で30分間加熱して硬化させ、JIS R 7601に規定する樹脂含浸ストランド試験法にしたがって測定した。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0050】（実施例1、比較例1）ジメチルスルホキシドを溶媒とする溶液重合により、アクリロニトリル98%とメタクリル酸2%とからなる重合体濃度20%の紡糸原液を得た。これを3000ホールの口金を通じて一旦空气中に吐出して空間部分を走行させた後、ジメチルスルホキシド水溶液中で凝固させ、凝固糸条を水洗後、4倍まで浴延伸し、工程油剤を付与した後、乾燥緻密化した。さらに、加圧スチーム中で2.5倍まで延伸して単糸デニール0.8d、総デニール2400Dのプリカーサーを得た。このプリカーサーの ΔL は23であった。

【0051】得られたプリカーサーを240～280℃の空气中で、延伸比1.05で加熱して密度1.37g/cm³の耐炭化糸を得た。

【0052】耐炭化糸約20mを黒鉛製円筒に巻きつけ、糸条の両端を黒鉛製円筒に縛って緊張状態とした後、熱間等方圧加圧装置中に設置、窒素置換し、初圧（加熱前の圧力）、終圧（加熱終了時の圧力）をそれぞれ次の表1に示した条件にて、昇温速度20℃/分で室温から1000℃まで、さらに、5℃/分で1500℃まで加熱し、30分間保持して炭素繊維A₁、A₂、A₃を得た。

【0053】

【表1】

【0054】昇温過程で压力容器内部の圧媒ガス、なら 50 びに生成した低沸点化合物が膨張して圧力が増加する

が、設定終圧を超えるとガスはリークされ、内圧は一定に保たれた。

【0055】また、比較のために同様に黒鉛製円筒に前記耐炭化系を巻き付け、常圧下、窒素中で同様な温度条件で1500℃まで加熱し、炭素繊維Bとした（比較例1）。

【0056】X線回折の結果、次の表2に示すように、*

* 常圧下で得られた炭素繊維B（比較例1）に対して熱間等圧加圧下で焼成した炭素繊維A₁、A₂、A₃は結晶性が高く、しかもポイド量が減少して緻密な炭素繊維が得られた。

【0057】

【表2】

表 2

炭素繊維	結晶サイズ (オングストロム)	小角散乱強度 (cps)
A ₁	23	860
A ₂	24	770
A ₃	25	700
B	17	1170
C ₁	35	1000
C ₂	50	1200
C ₃	70	1100
D ₁	25	2200
D ₂	40	3300
D ₃	60	4000

【0058】また、樹脂含浸ストランド特性を測定した結果、次の表3に示すように、常圧下で得られた炭素繊維B（比較例1）に対して熱間等圧加圧下で焼成した炭素繊維A₁、A₂、A₃は、強度、弾性率ともに大幅

30 に向上了。

【0059】

【表3】

表 3

炭素繊維	強 度 (kgf/mm ²)	弾 性 率 (10 ³ kgf/mm ²)	伸 度 (%)
A ₁	620	29	2.1
A ₂	640	30	2.1
A ₃	650	31	2.1
B	450	26	1.7
C ₁	600	40	1.5
C ₂	570	45	1.3
C ₃	550	55	1.0
D ₁	350	35	1.0
D ₂	300	40	0.8
D ₃	250	50	0.5

【0060】(実施例2、比較例2) 実施例1で得られた耐炭化糸約20mを黒鉛製円筒に巻きつけ、糸条の両端を黒鉛製円筒に縛って緊張状態とした後、熱間等方圧加圧装置中に設置、窒素置換し、初圧800kgf/cm²・G、終圧2000kgf/cm²・Gとし、昇温速度20℃/分で室温から1000℃まで、さらに、次の表4の条件にて最高処理温度まで加熱し、30分間保持して炭素繊維C₁、C₂、C₃を得た。なお、昇温過程で圧力容器内部の圧媒ガス、ならびに生成した低沸点化合物が膨張して圧力が増加するが、設定終圧を超えるとガスはリークされ、内圧は一定に保たれた。

【0061】

【表4】

表 4

炭素繊維	昇温速度 (℃/分)	最高処理温度 (℃)
C ₁ 、D ₁	10	2000
C ₂ 、D ₂	15	2500
C ₃ 、D ₃	20	3000

* 1000℃～最高処理温度までの昇温速度

【0062】また、比較のために同様に黒鉛製円筒に上記耐炭化糸を巻き付け、常圧下、窒素中でそれぞれ炭素繊維C₁、C₂、C₃の焼成温度条件に対応する条件で加熱し、炭素繊維D₁、D₂、D₃を得た(比較例2)。

【0063】X線回折の結果を前記の表2に併せて示した。常圧下で得られた炭素繊維D₁、D₂、D₃(比較例2)に対して、熱間等方圧加圧下で得られた炭素繊維C₁、C₂、C₃はそれぞれ結晶性が高く、しかもボイ

ド量が減少して緻密な炭素繊維が得られた。

【0064】また、樹脂含浸ストランド特性を測定した結果を前記の表3に併せて示した。常圧下で得られた炭素繊維D₁、D₂、D₃(比較例2)に対して、熱間等方圧加圧下で得られた炭素繊維C₁、C₂、C₃は、それぞれ強度、弾性率ともに大幅に向上した。通常、アクリル系炭素繊維の場合、処理温度が1500℃を超えるとボイド量の増加にともなって強度が低下するが、熱間等方圧加圧下で炭化することにより、ボイド量が大幅に減少し、強度、弾性率ともに高い炭素繊維が得られることがわかった。

【0065】(実施例3、比較例3) 実施例1で得られた密度1.37g/cm³の耐炭化糸をさらに、窒素気流下、延伸比1.02で1400℃まで連続加熱処理をおこなって炭素繊維Eを得た。

【0066】この炭素繊維E約20mを黒鉛製円筒に巻きつけ、糸条の両端を黒鉛製円筒に縛って緊張状態とした後、熱間等方圧加圧装置中に設置、窒素置換し、初圧(加熱前の圧力)、終圧(加熱終了時の圧力)をそれぞれ次の表5に示した条件にて、昇温速度20℃/分で室温から1000℃まで、さらに、5℃/分で1500℃まで加熱し、30分間保持して炭素繊維F₁、F₂、F₃を得た。なお、昇温過程で圧力容器内部の圧媒ガスが膨張して圧力が増加するが、設定終圧を超えるとガスはリークされ、内圧は一定に保たれた。

【0067】

【表5】

表 5

炭素繊維	初圧 (kgf/cm ² ・G)	終圧 (kgf/cm ² ・G)
F ₁	400	1000
F ₂	600	1500
F ₃	800	2000

【0068】また、比較のために同様に黒鉛製円筒に上記炭素繊維Eを巻き付け、常圧下、窒素中でそれぞれ炭素繊維F₁、F₂、F₃の焼成と同じ温度条件で1500℃まで加熱し、炭素繊維G（比較例3）とした。

【0069】X線回折の結果、次の表6に示すように、常圧下で得られた炭素繊維Gに対して熱間等方圧加圧下*

*で熱処理した炭素繊維F₁、F₂、F₃は結晶性が高く、しかもボイド量が減少して緻密な炭素繊維が得られた。

【0070】

【表6】

表 6

炭素繊維	結晶サイズ (ワグ・ストロム)	小角散乱強度 (cps)
F ₁	22	880
F ₂	23	770
F ₃	24	700
G	17	1180
J ₁	35	1000
J ₂	50	1190
J ₃	70	1110
K ₁	25	2200
K ₂	40	3200
K ₃	60	4100

【0071】また、樹脂含浸ストランド特性を測定した結果、次の表7に示すように、常圧下で得られた炭素繊維Gに対して、熱間等方圧加圧下で得られた炭素繊維F₁、F₂、F₃は、強度、弾性率ともに大幅に向上し

た。

【0072】

【表7】

表 7

炭素繊維	強 度 (kgf/mm ²)	弾 性 率 (10 ⁵ kgf/mm ²)	伸 度 (%)
F ₁	620	29	2.1
F ₂	640	30	2.1
F ₃	650	31	2.1
G	450	26	1.7
J ₁	600	40	1.5
J ₂	570	45	1.3
J ₃	550	55	1.0
K ₁	350	35	1.0
K ₂	300	40	0.8
K ₃	250	50	0.5

【0073】(実施例4、比較例4)

実施例1で得た耐炭化糸を、さらに窒素気流下、延伸比1.02で900℃まで連続加熱処理をおこなって炭化繊維Hを得た。

【0074】この炭化繊維H約20mを黒鉛製円筒に巻きつけ、糸条の両端を黒鉛製円筒に縛って緊張状態とした後、熱間等方圧加圧装置中に設置、窒素置換し、初圧800kgf/cm²・G、終圧2000kgf/cm²・Gとし、昇温速度20℃/分で室温から1000℃まで、さらに、次の表8の条件にて最高処理温度まで加熱し、30分間保持して炭素繊維J₁、J₂、J₃を得た。なお、昇温過程で圧力容器内部の圧媒ガス、ならびに生成した低沸点化合物が膨張して圧力が増加するが、設定終圧を超えるとガスはリークされ、内圧は一定に保たれた。

【0075】

【表8】

表 8

炭素繊維	昇温速度 (℃/分)	最高処理温度 (℃)
J ₁ , K ₁	10	2000
J ₂ , K ₂	15	2500
J ₃ , K ₃	20	3000

* 1000℃～最高処理温度までの昇温速度

【0076】また、比較のために同様に黒鉛製円筒に炭化繊維Hを巻き付け、上記J₁、J₂、J₃の焼成と対応する温度条件で常圧下、窒素中で焼成し、炭素繊維K₁、K₂、K₃とした。

【0077】X線回折の結果、前記の表6に示すように、常圧下で得られた炭素繊維K₁、K₂、K₃に対して熱間等方圧加圧下で焼成した炭素繊維J₁、J₂、J

はそれぞれ結晶性が高く、しかもボイド量が減少して緻密な炭素繊維が得られた。

【0078】また、樹脂含浸ストランド特性を測定した結果は、前記の表7に併せて示すように、常圧下で得られた炭素繊維K₁、K₂、K₃に対して、熱間等方圧加圧下で焼成した炭素繊維J₁、J₂、J₃は、それぞれ強度、弾性率ともに大幅に向上した。通常、アクリル系炭素繊維の場合、処理温度が1500℃を超えるとボイド量の増加にともなう強度が低下するが、熱間等方圧加圧下で炭化することにより、ボイド量が大幅に減少し、強度、弾性率ともに高い炭素繊維が得られることがわかった。

【0079】(実施例5、比較例5) 実施例1で得た密度1.37g/cm³の耐炭化糸を、さらに、窒素気流下、延伸比1.02で900℃まで連続加熱処理を行なって炭化繊維Mを得た。

【0080】また、上記耐炭化糸を窒素気流下、延伸比1.02で1400℃まで連続加熱処理をおこなって炭素繊維Nを得た。

【0081】耐炭化糸、炭化繊維M、炭素繊維Nそれぞれ約20mを黒鉛製円筒に巻きつけ、糸条の両端を黒鉛製円筒に縛って緊張状態とした後、熱間等方圧処理装置中に設置、窒素置換し、初圧(加熱前の圧力)800kgf/cm²・G、終圧(加熱終了時の圧力)2000kgf/cm²・Gにて、昇温速度20℃/分で室温から1000℃まで、さらに15℃/分で2500℃まで加熱し、30分間保持して炭素繊維O₁、O₂、O₃を得た。昇温過程で圧力容器内部の圧媒ガス、ならびに生成した低沸点化合物が膨張して圧力が増加するが、設定終圧を超える

とガスはリークされ、内圧は一定に保たれた。

【0082】また、比較のために上記同様に黒鉛製円筒に耐炭化糸、炭化繊維M、炭素繊維Nをそれぞれ巻き付け、上記O₁、O₂、O₃の焼成と対応する温度条件で常圧下、窒素中で2500℃まで加熱し、炭素繊維P₁、P₂、P₃を得た。

【0083】元素分析、X線回折の結果、次の表9に示*

表 9

炭素繊維	窒素含有量 (%)	結晶サイズ (ナノメートル)	小角散乱強度 (cps)
O ₁	4.9	50	1200
O ₂	3.4	50	1190
O ₃	2.5	47	1150
P ₁	0	40	3300
P ₂	0	40	3200
P ₃	0	40	3150
Q ₁	1.8	45	1350
Q ₂	0.9	43	1550
R	0	40	3100

【0085】また、樹脂含浸ストランド特性を測定した結果、次の表10に示すように、常圧下で得られた炭素繊維P₁、P₂、P₃に対して、熱間等方圧加圧下で焼成した炭素繊維O₁、O₂、O₃は、強度、弾性率とも

*すように、常圧下で得られた炭素繊維P₁、P₂、P₃に対して、熱間等方圧加圧下で焼成した炭素繊維O₁、O₂、O₃は窒素含有量の高い炭素繊維となった。また、それに伴い、結晶性が高く、しかもポイド量が減少して緻密な炭素繊維が得られた。

【0084】

【表9】

に大幅に向上した。

【0086】

【表10】

表 1 0

炭素繊維	強 度 (kgf/mm ²)	弾 性 率 (10 ³ kgf/mm ²)	伸 度 (%)
O ₁	570	45	1.3
O ₂	610	45	1.4
O ₃	620	45	1.4
P ₁	300	40	0.8
P ₂	320	40	0.8
P ₃	320	40	0.8
Q ₁	570	44	1.3
Q ₂	490	42	1.2
R	310	40	0.8

【0087】(実施例6、比較例6)◎

実施例5で得た炭素繊維N約20mを黒鉛製円筒に巻きつけ、糸条の両端を黒鉛製円筒に縛って緊張状態とした後、熱間等方圧処理装置中に設置、窒素置換し、初圧、終圧をそれぞれ次の表11に示す条件にて、昇温速度20℃/分で室温から1000℃まで、さらに15℃/分*

*で2500℃まで加熱し、30分間保持して炭素繊維Q₁、Q₂を得た。なお、昇温過程で压力容器内部の圧媒ガスが膨張して圧力が増加するが、設定終圧を超えるとガスはリークされ、内圧は一定に保たれた。

【0088】

【表11】

表 1 1

炭素繊維	初 圧 (kgf/cm ² ・G)	終 圧 (kgf/cm ² ・G)
Q ₁	800	1500
Q ₂	400	1000

【0089】また、比較のために同様に黒鉛製円筒に炭素繊維Nを巻き付け、常圧下、窒素中で同様な温度条件で2500℃まで加熱し、炭素繊維Rを得た。

【0090】元素分析、X線回折の結果、前記の表9に併せて示すように、常圧下で得られた炭素繊維Rに対して、熱間等方圧加圧下で焼成した炭素繊維Q₁、Q₂は窒素含有量の高い炭素繊維となった。また、それに伴い、結晶性が高く、しかもボイド量が減少して緻密な炭素繊維が得られた。

【0091】また、樹脂含浸ストランド特性を測定した結果、前記の表10に併せて示すように、常圧下で得ら

れた炭素繊維Rに対して、熱間等方圧加圧下で焼成した炭素繊維Q₁、Q₂は、強度、弾性率ともに大幅に向上した。

【0092】

【発明の効果】本発明により、繊維内部のマイクロボイドが少なく、結晶性および緻密性が高く、強度、弾性率とともに優れた炭素繊維ならびにその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の炭素繊維の結晶サイズLcと窒素含有量Nとの関係を現わすグラフである。

【図 1】

